

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020030034560 A
 (43)Date of publication of application: 09.05.2003

(21)Application number: 1020010066190
 (22)Date of filing: 26.10.2001

(71)Applicant: KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

(72)Inventor: BAE, DONG SIK
 JUNG, DEOK SU
 KIM, CHANG SAM
 KIM, SEON HYE
 LEE, GANG GUK

(51)Int. Cl.

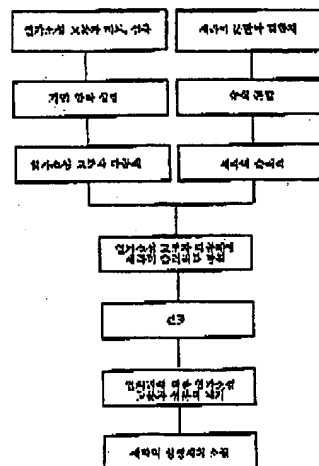
C04B 38 /00

(54) POROUS CERAMICS WITH CONTINUOUS PORES AND PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: A production method of porous ceramics with continuous pores is provided, which controls structure(size, shape) of pores, porosity, and passage between pores, and gives good mechanical property. CONSTITUTION: The porous ceramics with continuous pores are manufactured by the following steps of: hot-pressing beads(50micrometer-10mm diameter), fibers (50micrometer-1mm thickness), or beads and fibers of thermoplastic polymer, wherein the beads are made of polyethylene, polypropylene, vinyl chloride resin, etc, and the fibers are made of nylon, polyethylene, polystyrene, etc.;

impregnating the porous polymer with ceramic slurry obtained by mixing ceramic powder such as oxides, nitrides, carbides and hydroxides with solvents such as water and alcohol, and optionally adding 0.5-2wt.%(based on the ceramic powder) of organic binder; drying at 100deg.C or lower for 5-20hrs; thermal treating at 400-600deg.C for 2-15hrs. to remove thermoplastic polymers, resulting in pore formation on ceramic compacts; sintering at 1500-1600deg.C for 1-4hrs and at 1700-1850deg.C for 2-4hrs when the ceramic powder is alumina and silicon nitride, respectively.



copyright KIPO 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20011026)
 Notification date of refusal decision (00000000)
 Final disposal of an application (registration)
 Date of final disposal of an application (20040728)
 Patent registration number (1004443600000)

Date of registration (20040804)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19)대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl. 7
C04B 38/00

(11) 공개번호 특2003-0034560
(43) 공개일자 2003년05월09일

(21) 출원번호 10-2001-0066190
(22) 출원일자 2001년10월26일

(71) 출원인 한국과학기술연구원
서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자 김,창삼
서울특별시서초구반포4동반포미도아파트307동1410호

정,덕수
서울특별시동대문구청량리1동234-2현대아파트3동1502호

배,동식
서울특별시강북구번3동191기산아파트101동908호

이,강국
서울특별시강남구청담동49-18

김,선혜
서울특별시성북구정릉3동396-37

(74) 대리인 주성민
장수길

심사청구 : 있음

(54) 기공이 연결된 세라믹 다공체 및 그의 제조 방법

요약

본 발명은 기공이 연결된 세라믹 다공체 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 상세하게는 열가소성 고분자의 비드, 섬유, 또는 비드와 섬유를 가열 압착하여 제조한 열가소성 고분자 다공체 및 세라믹 슬러리를 사용하여 기공이 연결된 세라믹 다공체를 제조하는 방법, 및 이와 같은 방법에 의해 제조된 기공이 연결된 세라믹 다공체에 관한 것이다.

본 발명에 따른 세라믹 다공체는 기공 구조, 즉 기공의 크기와 형태 및 기공을 뿐만 아니라 기공 간의 연결 통로를 균일하고 쉽게 조절할 수 있으면서도 다공체의 골격에 결함이 적어 우수한 기계적 특성도 기대할 수 있다.

대표도

도 1

색인어

세라믹, 다공체, 열가소성 고분자, 슬러리, 가열 압착, 연결 기공, 구조 제어, 기계적 특성

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 본 발명에 따른 세라믹 다공체의 제조 공정의 일례를 나타내는 흐름도.
 도 2는 본 발명에 사용될 수 있는 세라믹 슬러리의 합침 보조 장치의 모식도.
 도 3은 본 발명에 따른 고분자 다공체를 제조하기 위한 원료로서의 PMMA 비드의 형상 사진.
 도 4는 PMMA 비드를 가열 압착하여 제조한 PMMA 다공체의 파단면 사진.
 도 5는 본 발명에 따라 제조된 알루미늄 다공체의 파단면 사진.
 도 6은 도 5의 알루미늄 다공체의 연마면 사진.
 도 7은 비교예 1에 따라 PMMA 비드와 세라믹 슬러리를 혼합하여 제조한 알루미늄 다공체의 파단면 사진.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 기공이 연결된 세라믹 다공체 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 상세하게는 열가소성 고분자의 비드, 섬유, 또는 비드와 섬유를 가열 압착하여 제조한 열가소성 고분자 다공체 및 세라믹 슬러리를 사용하여 기공이 연결된 세라믹 다공체를 제조하는 방법, 및 이와 같은 방법에 의해 제조된 기공이 연결된 세라믹 다공체에 관한 것이다.

세라믹 다공체는 단열재, 가마 도구, 필터, 촉매 담체, 대체골(수술용 대체 뼈) 등의 용도로 사용되며, 세라믹 다공체를 이러한 용도로 사용하기 위해서는 세라믹 소결체를 제조하는 공정 중이나 또는 제조한 후에 세라믹 소결체 내에 기공을 생성시켜 밀도를 낮출 필요성이 있다.

세라믹 소결체를 제조한 후에 기공을 만드는 방법으로는 소결체의 일부를 제거하는 연삭, 드릴링과 같은 물리적인 방법이 있으며, 세라믹 소결체의 제조 공정 중에 세라믹 소결체 내에 기공을 생성시키는 방법은 활발히 연구가 이루어져 여러 가지 문헌(미국 특허 제3090094호, 동 제4004933호 및 대한민국 특허 공개 제1998-46777호 참조)에 기술되어 있다.

상기 특허 공개 제1998-46777호에는, 폴리우레탄 다공체에 유계 및 수계 세라믹 슬러리를 각각 피복 및 열처리하여 1차 및 2차 피복층을 형성함으로써 세라믹 다공체를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법으로는 폴리우레탄 다공체와 똑 같은 모양을 한 기공이 연결된 높은 기공률의 세라믹 다공체를 만들 수 있으나, 기공의 형상이나 기공률 그리고 연결 통로의 크기 등 다공체 구조를 임의대로 설계하여 제조할 수 없을 뿐만 아니라 폴리우레탄 다공체가 휘발한 부분이 세라믹 다공체의 골격 부분에 결합으로 남게 되어 기계적 특성이 떨어지는 단점이 있다.

또한, 예를 들어 미국 특허 제6245698호, 동 제6210612호, 동 제6156686호 및 동 제6057030호에는 세라믹 분말과 열가소성 고분자 또는 탄소 입자를 습식 혼합하여 슬러리를 만들고, 슬러리를 일정한 형상의 틀에서 가압 성형하고 건조한 후, 고분자 또는 무기물을 휘발시킨 다음 세라믹 성형체를 소결하여 다공체를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 기공의 크기와 형상 및 기공률을 제어하기 쉬운 장점이 있지만 기공간의 연결 통로가 작으며 다른 방법에 비하여 높은 기공률의 다공체를 제조하기 어려운 단점이 있다.

또다른 세라믹 다공체의 제조 방법으로는, 세라믹 슬러리에 발포제를 첨가하고 슬러리를 일정한 형상의 틀에 붓고 슬러리가 굳어지기 전에 발포시켜 기공이 세라믹 성형체의 내부에 생성되게 하는 방법이 있다. 이 방법을 사용하면 높은 기공률의 다공체를 얻기는 쉬우나 기공의 크기 형상 및 기공률의 제어가 어렵고 다공체 내의 균일성이 낮으며 골격에 도 기공이 존재하여 기계적 특성이 떨어지는 단점이 있다.

따라서, 본 발명자들은 이와 같은 종래의 방법들이 가지고 있는 한계를 극복하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 기공 구조, 즉 기공의 크기와 형태 및 기공률, 그리고 기공 간의 연결 통로를 균일하고 쉽게 제어할 수 있으면서도 다공체의 골격에는 결함이 적은 우수한 세라믹 다공체 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 열가소성 고분자의 비드, 섬유, 또는 비드와 섬유를 가열 압착하여 제조한 열가소성 고분자 다공체에 세라믹 슬러리를 함침시켜 기공이 연결된 세라믹 다공체를 제조하는 방법, 및 이와 같은 방법에 의해 제조된 기공이 연결된 세라믹 다공체를 제공한다.

본 발명은

1종 이상의 열가소성 고분자의 비드, 섬유 또는 비드와 섬유를 가열 압착하여 열가소성 고분자 다공체를 제조하는 단계,

상기 열가소성 고분자 다공체에 세라믹 슬러리를 함침시키는 단계,

상기 세라믹 슬러리가 함침된 열가소성 고분자 다공체를 건조하는 단계,

상기 건조된 열가소성 고분자 다공체를 열처리하여 열가소성 고분자 성분이 제거된 세라믹 성형체를 제조하는 단계, 및

상기 세라믹 성형체를 소결하는 단계를 포함하는 기공이 연결된 세라믹 다공체의 제조 방법, 및 이와 같은 방법에 의해 제조된 기공이 연결된 세라믹 다공체에 관한 것이다.

본 발명에 따른 열가소성 고분자 다공체는 열가소성 고분자의 비드, 섬유, 또는 비드와 섬유, 바람직하게는 열가소성 고분자의 비드를 온도 조절이 가능한 금형에 넣고 가열 압착하여 제조할 수 있다. 이와 같이 하여 제조된 열가소성 고분자 다공체에 세라믹 슬러리를 함침 및 건조시키고 열처리하여 열가소성 고분자 성분을 제거하여 세라믹 성형체를 제조한다. 이와 같이 제조된 세라믹 성형체를 소결하여 기공이 연결된 세라믹 다공체를 제조한다.

상기 열가소성 고분자 다공체의 제조에 사용될 수 있는 열가소성 고분자의 비드는 직경이 50 μm 내지 10 mm이며 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 염화비닐 수지, 아크릴계 수지, 폴리메틸메타크릴레이트 등으로 이루어진 비드일 수 있으며, 섬유는 두께 50 μm 내지 약 1 mm의 나일론, 폴리에틸렌, 폴리스티렌 섬유 등일 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 이들 열가소성 고분자의 비드 및 섬유는 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수도 있다.

본 발명에 따른 열가소성 고분자 다공체는 상기 열가소성 고분자를 100 내지 200℃까지 온도 조절이 가능한 1축 또는 2축 가압성 금형을 사용하여 가열 압착함으로써 제조될 수 있으며, 이와 같이 하여 제조된 열가소성 고분자 다공체는 개기공을 가지며 상대 밀도가 60 내지 90% 범위이다.

본 발명에 사용되는 세라믹 슬러리는 산화물, 질화물, 탄화물, 수산화물 등의 세라믹 분말을 용매로서 물, 알콜 또는 물과 알콜의 혼합물에 혼합하여 제조할 수 있으며, 건조후의 세라믹 성형체의 강도를 높이기 위해서 유기 결합제를 상기 세라믹 슬러리에 세라믹 분말을 기준으로 하여 0.5 내지 2 중량%의 양으로 첨가할 수도 있다. 또한, 세라믹 슬러리를 열가소성 고분자 다공체에 효과적으로 함침시키기 위해서 슬러리의 함침 압력을 높여주기 위한 보조 장치를 사용할 수도 있다.

세라믹 슬러리가 함침된 열가소성 고분자 다공체를 100℃ 이하의 온도에서 서서히 건조하여 슬러리 중의 물 또는 알콜 용매를 제거시킨다. 완전히 건조된 열가소성 고분자 다공체를 400 내지 600℃의 열풍순환로에서 열처리하여 열가소성 고분자 다공체를 이루고 있던 열가소성 고분자 성분을 제거한다. 열가소성 고분자 성분이 제거되어 열가소성 고분자 다공체의 개기공 부위를 매웠던 세라믹 성분만으로 이루어진 세라믹 성형체는 기공간에 연결 통로가 1개 이상인, 즉 하나의 기공에서 1개 이상의 연결 통로로 다른 기공들에 연결되어 있는 개기공 구조를 가지며 기공률이 60 내지 90%에 이른다.

상기 세라믹 성형체는 세라믹 분말의 종류에 따라서 성형체가 치밀하게 되도록 소결 온도와 시간을 조절할 수 있으며, 산화물을 사용한 경우 산화 분위기에서, 질화물과 탄화물을 사용한 경우 불활성 분위기 또는 진공하에서 소결한다.

이하 본 발명을 도면을 참고로 하여 구체적으로 설명한다.

본 발명에 따른 세라믹 다공체의 제조 공정의 흐름을 도 1에 나타낸다. 열가소성 고분자 다공체를 제조하기 위해, 구형의 열가소성 고분자 비드, 예를 들어 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 비드를 디스크형 또는 사각형으로 성형할 수 있으며 온도가 조절되는 금형에 넣고 금형의 온도를 140 내지 170℃로 조절하며 압착하여 일정한 크기의 열가소성 고분자 다공체를 제조한다. 열가소성 고분자 다공체의 상대 밀도는 투입된 PMMA 비드의 양에 따른 열가소성 고분자 다공체의 결보기 부피를 조절함으로써 60 내지 90% 범위내에서 조절할 수 있다. 열가소성 고분자 다공체와는 별도로, 세라믹 분말 및 세라믹 분말을 기준으로 0.5 내지 2 중량%의 결합제를 물 또는 알콜 등의 용매와 함께 불 분해기로 혼합하여 고분자 다공체에 함침하기에 적합한 정도의 유동성이 있는 세라믹 슬러리를 제조한다. 세라믹 슬러리의 유동성은 세라믹 분말과 용매의 비율로 조절할 수 있다.

열가소성 고분자 다공체의 기공에 세라믹 슬러리를 함침시킨다. 이 때 도 2에 나타낸 바와 같은 함침 보조 장치를 사용하면 함침이 신속하고 완전하게 이루어질 수 있다. 도 2에서 압축 공기의 압력은 2 내지 5 bar인 것이 적당하며, 슬러리 주입구의 직경은 슬러리 배출구의 직경보다 2배 이상 큰 것이 바람직하다.

세라믹 슬러리가 완전히 함침된 열가소성 고분자 다공체는 세라믹 슬러리가 강도를 가질 수 있도록 건조시킨다. 건조 속도는 건조 중에 균열이 발생하지 않도록 분당 0.1 내지 1℃ 정도의 속도로 100℃까지 승온시킨 후 이 온도에서 5 내지 20시간 동안 유지한다. 건조된 열가소성 고분자 다공체는 열풍순환로에서 분당 1 내지 5℃의 속도로 400 내지 600℃로 가열한 후 2 내지 15시간 동안 유지하여 열가소성 고분자 성분을 완전히 제거시킨다. 열가소성 고분자 성분이 제거된 자리가 바로 세라믹 성형체의 기공을 이루기 때문에 열가소성 고분자 다공체의 기공 구조를 조절함으로써 세라믹 다공체의 기공 구조를 제어할 수 있는 것이 본 발명의 특징이다. 또한, 세라믹 다공체의 기계적 특성을 좌우하는 세라믹 성형체의 골격을 다른 방법으로 제조된 세라믹 성형체의 골격보다 적은 결합을 갖도록 제조할 수 있는 것이 본 발명의 또다른 특징이다.

세라믹 성형체는 세라믹 분말의 종류에 따라서 최적의 소결 조건에서 소결하여 치밀하게 되도록 한다. 알루미늄의 경우는 공기 중에서 1500 내지 1600℃의 온도 범위에서 1 내지 4시간 동안 소결하는 것이 적당하며, 질화 규소의 경우는 질소분위기에서 1700 내지 1850℃의 온도 범위에서 2 내지 4시간 동안 소결하는 것이 적당하다.

이하, 실시예를 통해서 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

<실시예 1>

도 3에 나타낸 바와 같은 평균 입경 400 μm 의 PMMA (Polysciences, Inc., 미국) 비드 1.6 g을 직경 16 mm의 원통형 금형에 넣었다. 금형의 온도를 150℃로 조절하여 압착하기 전에 PMMA 비드의 온도가 일정해지도록 이 온도에서 3 분 동안 유지하였다. 금형의 상부 편치를 핸드 프레스로 눌러 PMMA 비드를 압착함으로써 PMMA 다공체를 제조하였다. 이 때 PMMA 다공체의 높이가 9 mm가 되도록 조절하였다. 이와 같이 제조한 PMMA 다공체의 상대 밀도는 85%이고 기공률은 15%이었다. 도 4는 PMMA 다공체의 파단면 사진이다. 도 4로부터, 하나의 비드는 모든 이웃한 비드와 결합하고 있으며 결합 부위의 직경이 50 내지 200 μm 인 것을 알 수 있다.

이어서, 알루미늄(Al_2O_3 , AKP-30, Sumitomo Chemical Co., 일본) 100 g, 증류수 23.9 g, 분산제로서의 Darvan-C (R.T. Vanderbilt, 미국) 1.3 g, 결합제로서의 PVA 5% 용액 20 g을 알루미늄 분과 함께 알루미늄 포트에 넣어 4 시간 동안 200 rpm의 속도로 불 분해하므로써 상기 제조된 PMMA 다공체에 첨가될 알루미늄 슬러리를 제조하였다.

상기 제조된 PMMA 다공체를 도 2에 나타낸 슬러리 함침 보조 장치에 넣고 슬러리를 채운 다음 3 bar의 압력으로 알루미늄 슬러리를 주입하고 1분간 유지시킨 후 압력을 제거하였다. 이와 같이 하여 제조된 알루미늄 슬러리가 함침된 PMMA 다공체를 장치에서 꺼내어 70℃의 건조기에서 12시간 동안 건조시켰다.

건조된 다공체를 열풍순환로에서 분당 1℃의 속도로 600℃까지 가열한 후 이 온도에서 2시간 동안 유지시켜 PMMA를 완전히 제거하였다. PMMA가 제거된 알루미늄 성형체를 1550℃의 전기로에서 2시간 동안 소결하여 알루미늄 다공체를 얻었다.

이와 같이 제조된 알루미늄 다공체의 파단면의 사진을 도 5에 나타내고 그의 연마면의 사진을 도 6에 나타냈다. 다공체의 기공률은 약 85%이고, 기공은 직경이 약 350 μm 인 구형이고, 기공들 간의 연결 통로의 직경은 50 내지 150 μm 이며 하나의 기공이 6 내지 12개의 연결 통로를 갖는다는 것을 알 수 있었다.

<실시예 2>

실시예 1과 같은 방법으로 PMMA 다공체를 제조하였다. PMMA 다공체에 함침될 세라믹 슬러리는 수산화인산칼슘($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Junsei Chemical Co., 일본) 100 g, 증류수 53 g, 분산제로서의 Darvan 811D (R.T. Vanderbilt, 미국) 40% 용액 2 g, 결합제로서의 PVA 5% 용액 20 g을 알루미늄 분과 함께 알루미늄 포트에 넣고 4시간

동안 불 분쇄하여 제조하였다. 상기 실시예 1과 같이 함침, 건조, 열처리한 수산화인산칼슘 성형체를 1250℃의 전기로에서 2시간 동안 소결하여 다공체를 제조하였다. 제조된 다공체는 도 5와 유사한 기공 구조를 나타내었다.

<실시예 3>

실시예 1과 같은 방법으로 PMMA 다공체를 제조하였다. PMMA 다공체에 함침될 세라믹 슬러리는 질화 규소 (Si_3N_4 , SN-E10, UBE Industry, 일본) 100 g, 알루미나 (Al_2O_3 , AKP-30, Sumitomo Chemical Co., 일본) 2 g, 이트리아 (Y_2O_3 , Johnson Matthey, 미국) 6 g, 증류수 40 g, 결합제로서의 PVA 5% 용액 20 g을 알루미나 불과 함께 알루미나 포트에 넣고 4시간 동안 불 분쇄하여 제조하였다. 상기 실시예 1과 같이 함침, 건조, 열처리한 질화 규소 성형체를 1800℃의 흑연저항로에서 2시간 동안 소결하여 다공체를 제조하였다. 제조된 다공체는 도 5와 유사한 기공 구조를 나타내었다.

<실시예 4>

실시예 1에 기재된 원통형 금형에 PMMA 비드 0.2 g을 넣은 후, 직경이 0.3 mm인 시판되는 나일론 실로 짜진 망사를 원통형 금형의 내부 치수에 맞게 잘라 넣었다. 이와 같은 작업을 10회 반복하여 비드층과 나일론 망사가 각각 10층씩 쌓이게 한 후, 금형을 가열 압착하여 실시예 1과 같이 고분자 다공체를 제조하였다. 이어서, 실시예 1에 기재된 알루미나 슬러리를 사용하여 실시예 1과 동일한 방식으로 함침, 건조, 열처리 및 소결하여 구형 기공과 망사형 기공이 혼재하는 다공체를 제조하였다. 제조된 다공체는 도 5와 유사한 기공 구조를 나타내었다.

<비교예 1>

실시예 1에 기재된 PMMA 비드와 세라믹 슬러리를 PMMA 다공체를 제조함이 없이 미리 혼합한 후, 실시예 1에 기재된 바와 같이 건조, 열처리, 소결함으로써 알루미나 다공체를 제조하였다. 제조된 알루미나 다공체의 파단면 사진을 도 7에 나타내었다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 열가소성 고분자의 비드, 섬유 등으로 제조된 열가소성 고분자 다공체를 사용하여 기공이 연결된 세라믹 다공체를 제조할 수 있다. 따라서, 기공 구조, 즉 기공의 크기와 형태 및 기공을 뿐만 아니라 기공 간의 연결 통로를 균일하고 쉽게 조절할 수 있으면서도 다공체의 골격은 결함이 적어 우수한 기계적 특성도 기대할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

1종 이상의 열가소성 고분자의 비드, 섬유 또는 비드와 섬유를 가열 압착하여 열가소성 고분자 다공체를 제조하는 단계,

상기 열가소성 고분자 다공체에 세라믹 슬러리를 함침시키는 단계,

상기 세라믹 슬러리가 함침된 열가소성 고분자 다공체를 건조하는 단계,

상기 건조된 열가소성 고분자 다공체를 열처리하여 열가소성 고분자 성분이 제거된 세라믹 성형체를 제조하는 단계, 및

상기 세라믹 성형체를 소결하는 단계를 포함하는 기공이 연결된 세라믹 다공체의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 열가소성 고분자 다공체를 1종 이상의 열가소성 고분자의 비드를 가열 압착하여 제조하는 방법

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 열가소성 고분자 다공체를 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 염화비닐 수지, 아크릴계 수지 및 폴리메틸메타크릴레이트 비드로 이루어진 군에서 선택된 비드를 가열 압착하여 제조하는 방법.

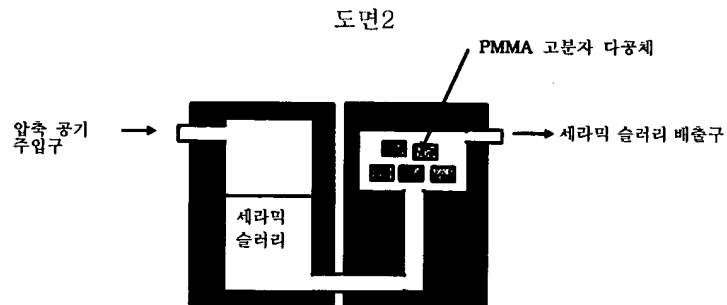
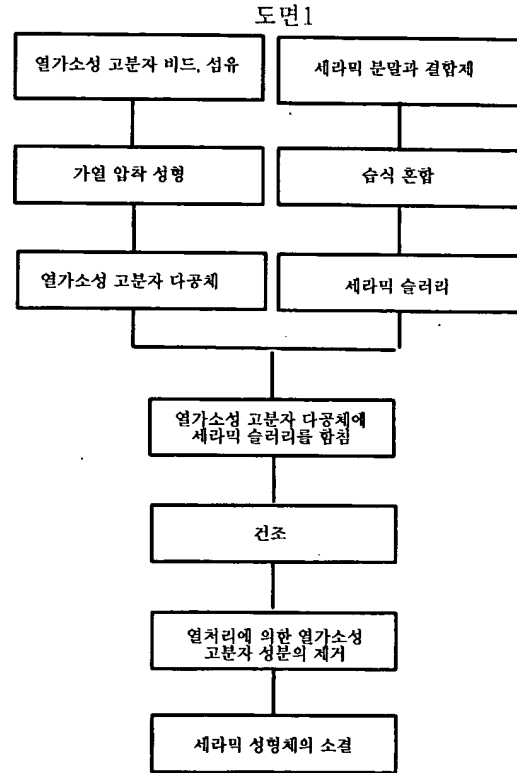
청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 슬러리가 결합제를 포함하는 것인 방법.

청구항 5.

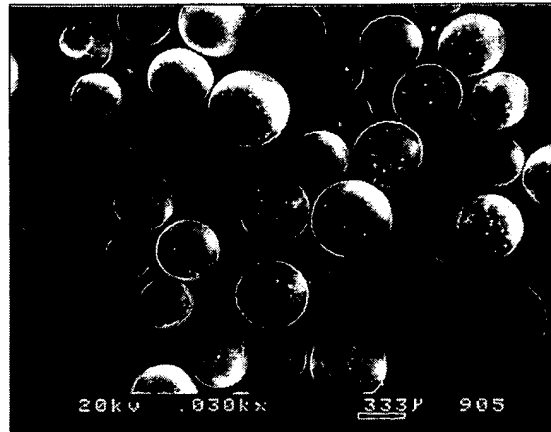
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재되어 있는 방법에 의해 제조된 기공이 연결된 세라믹 다공체.

도면

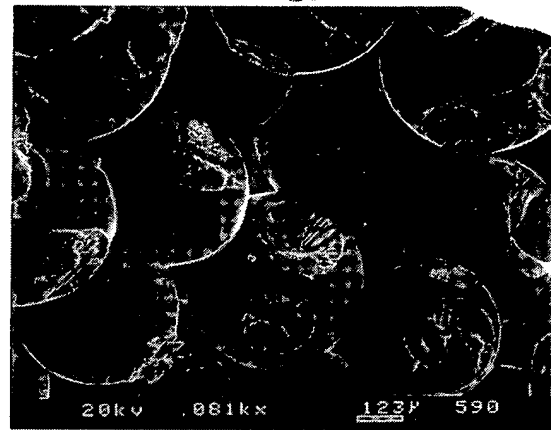


Best Available Copy

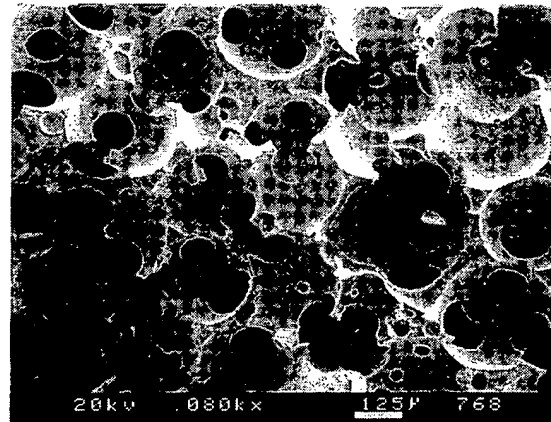
도면3



도면4

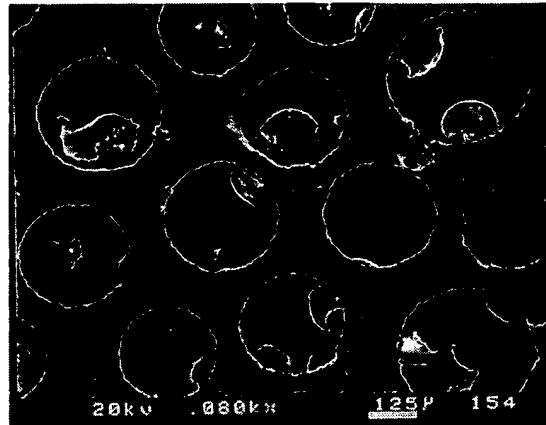


도면5

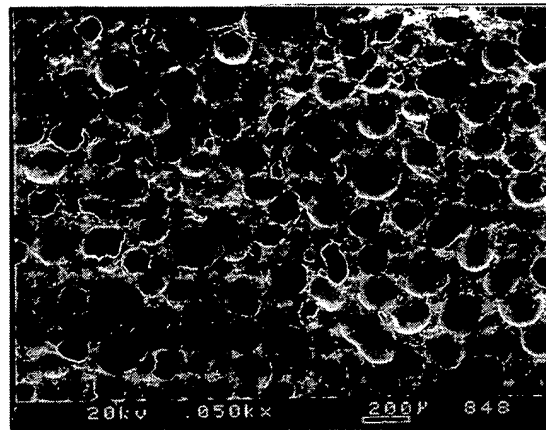


Best Available Copy

도면6



도면7



Best Available Copy